

03.09.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

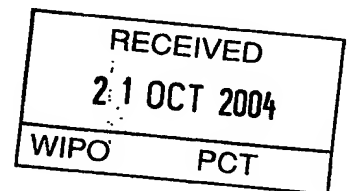
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月30日

出願番号  
Application Number: 特願2003-203698  
[ST. 10/C]: [JP 2003-203698]

出願人  
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

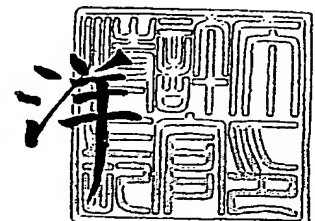


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 PX030105

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県桶川市坂田 9 7 1 - 4 1

    【氏名】 福田 昌宣

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区東金町 2 - 8 - 2 2

    【氏名】 塩田 浩二

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県戸田市笹目 3 - 7 - 6

    【氏名】 神山 達哉

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区滝野川 6 - 5 0 - 5

    【氏名】 矢野 健吉

【特許出願人】

    【識別番号】 000002886

    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 勝利

    【電話番号】 03-5203-7758

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008257

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214178

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成型用積層シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表層側から、少なくとも、透明又は半透明熱可塑性フィルム層、保護層、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する装飾層、および支持基材層の 4 層がこの順に積層された成型用積層シートであって、該保護層が該装飾層と隣接する架橋型保護層であることを特徴とする成型用積層シート。

【請求項 2】 前記した成型用積層シートが、加熱真空成型法による 200 %展延に対し、耐割れ性を有する請求項 1 に記載の成型用積層シート。

【請求項 3】 成型用積層シートを 200 %展延成型した時に、前記した透明又は半透明成型用熱可塑性フィルム層側の表面光沢値の変化率が 30 %以下である請求項 1 又は 2 に記載の成型用積層シート。

【請求項 4】 前記した架橋型保護層がビニル系樹脂を含有する請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の成型用積層シート。

【請求項 5】 前記した架橋型保護層が、水酸基含有共重合体 (A) とポリイソシアネート化合物 (B) を含有する樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を有する樹脂層である請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の成型用積層シート。

【請求項 6】 前記した水酸基含有共重合体 (A) が、水酸基価が 10 ～ 100 KOHmg / g、重量平均分子量が 10,000 ～ 200,000、且つガラス転移温度 (Tg) が 70℃以上である水酸基含有ビニル系共重合体である請求項 5 に記載の成型用積層シート

【請求項 7】 前記した水酸基含有共重合体 (A) とポリイソシアネート化合物 (B) の配合比が、該水酸基含有共重合体 (A) 中の水酸基 1 当量当たり、該ポリイソシアネート化合物 (B) 中のイソシアネート基が 0.1 ～ 1.0 当量である請求項 5 又は 6 に記載の成型用積層シート。

【請求項 8】 前記した架橋型保護層の厚みが 0.1 ～ 5  $\mu\text{m}$  である請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の成型用積層シート。

【発明の詳細な説明】

**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、金属調の意匠性を有する成型用積層シート、特に自動車関連部材、建材部材、家電品等に有用な成型用積層シートに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

一般に着色された樹脂成型部材を製造する場合、樹脂自体に顔料を練り込み、着色して射出成型等する方法のほか、成型した後、スプレー塗装等を施す方法がある。特に金属調の意匠性を要求される場合は、顔料の練り込みの困難さ、顔料流れ跡が目立ちやすいなどの理由で、着色法より塗装法が採用されることが多い。塗装法の場合、塗膜を焼付け、架橋させれば、表面保護の効果も期待できる。しかしながら、現在の塗料は揮発性有機溶剤を用いるものが主流であるため、揮発性有機溶剤の排出に対する作業環境保護、外部環境保護の観点から、水系塗料あるいは粉体塗料を使用する等の無溶剤化が図られているが、金属調の意匠性の表現は現状では困難である。これに対し、塗料を使用する代りに成型性支持樹脂層を積層した着色シートを、射出成型時に一体化して成型する方法が紹介されている。この方法によれば、金属調の意匠性を有する樹脂成形部材を無溶剤で製造することが可能である。

**【0003】**

金属調の意匠性を有するシートとしては、アルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルムやポリプロピレンフィルム等をドライラミネートした積層シートが知られている。また、鱗片状でかつ表面が平滑なアルミニウム粒子を含有するアクリレート系エマルジョンを有する塗料の硬化皮膜から成る層を有する積層シートが記載されている（例えば特許文献1参照）。

**【0004】**

しかしながら、これらのシートは平面として金属調の意匠性を有しているものの、蒸着面に展延性が十分でないため、真空成型またはインモールド成型等の成型加工を施した場合に、割れや光沢のムラを生ずる等、金属調の意匠性の保持が不十分であった。

## 【0005】

また、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散したインキの硬化皮膜を有する積層シートを用いることが提案されている（例えば特許文献2参照）。この方法によれば、展延性を改善することができるが、アルミ蒸着フィルムなどに比べて光沢が劣る上、真空成型の際にさらに光沢が低下し、光沢ムラをおこす欠点があった。一般の積層シートにおいて、熱可塑性樹脂フィルムに溶剤型インキなどを塗工する場合、フィルムへの密着性向上やインキの溶剤からフィルムを保護する等の目的で、保護層を設けることが広く行われている。保護層は、通常、架橋させないものが多いが、耐溶剤性向上、密着性向上などの目的でこの保護層を架橋型とすることも可能である。しかしながら、保護層、インキを塗工し、積層シートとした後、加熱により成型することを想定した成型用積層シートの場合、成型用積層シート中に架橋された層があると、成型によりシートが延伸されると割れてしまうため、架橋型の保護層を持ち、なお割れを生じることなく200%延伸可能な成型用積層シートは知られていない。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開平5-111991号公報

## 【特許文献2】

特開2002-46230号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、成型時に必要な展延性を有し、かつ成型しても光沢の低下が少なく、良好な金属調の意匠性を保つ成型用積層シートを提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、検討の結果、表層側から透明又は半透明熱可塑性フィルム層、保護層、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する装飾層、支持基材層の順に積層された成型用積層シートにおいて、保護層を特定組成の架橋型保護層とすることにより上記課題を解決し本発明に至った。

**【0009】**

すなわち、本発明は、表層側から、少なくとも、透明又は半透明熱可塑性フィルム層、保護層、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する装飾層、および支持基材層の4層がこの順に積層された成型用積層シートであって、該保護層が該装飾層と隣接する架橋型保護層であることを特徴とする成型用積層シートを提供する。

**【0010】**

上記手段により、成型時に必要な展延性、すなわち、加熱真空成型法による200%展延に対し、耐割れ性を有し、かつ成型後も良好な金属調の意匠性を与える成型用積層シートを提供することができる。

**【0011】****【発明の実施の形態】**

本発明が提供するの透明または半透明熱可塑性フィルムに架橋型保護層を設け、その後、金属薄膜細片及び結着樹脂を有する装飾層、支持樹脂層等が積層されたことを特徴とする成型用積層シートである。以下にその実施の形態について説明する。

**【0012】**

(透明または半透明熱可塑性フィルム)

本発明に用いる透明または半透明熱可塑性フィルムとしては、透明又は半透明の単層又は多層フィルムであって、加熱により延伸性を有するフィルムが用いられる。該フィルムは着色剤を含有していても良い。

**【0013】**

前記した透明または半透明熱可塑性フィルムは、真空成型等の熱による成型工程を行うため、軟化点が30～300℃の範囲である熱可塑性樹脂を主体とするフィルムが好ましく、例を挙げれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、シリコンーアクリル樹脂、アイオノマー、ポリスチレン、ポリウレタン、ナイロン、エチレンービニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオネート、ポリビニリデンジフルオネート等の熱可塑性樹脂が好ま

しく用いられる。これらの中でも、一体成型可能性、耐候性の点から、ポリビニリデンジフルオネート、またはアクリル系樹脂から成るシートが好ましい。

#### 【0014】

(架橋型保護層)

本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層は、一液、二液、あるいはそれ以上の配合剤からなり、架橋によって耐熱性、耐溶剤性を向上させることができ、かつ熱成型時に200%延伸されても、該保護層自体はもとより、成型用積層シートに割れを生じさせない、すなわち耐割れ性を有する実質的に透明な皮膜を形成する樹脂層である。

#### 【0015】

本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層に使用できる樹脂の種類については特に制限はないが、架橋密度の調整の容易さ、耐候性、透明熱可塑性フィルムとの接着性などの点から、アクリル系樹脂が好ましい。

#### 【0016】

架橋機構についても特に制限はなく、アクリル系樹脂の場合、紫外線硬化、電子線硬化、水酸基含有共重合体／イソシアネート硬化、シラノール／水硬化、エポキシ／アミン硬化などが使用できるが、架橋密度の調整の容易さ、耐候性、反応速度、反応副生物の有無、製造コストなどの点から、水酸基含有共重合体／イソシアネート硬化が好ましい。

#### 【0017】

本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層を形成するために用いる水酸基含有共重合体（以下、化合物A）とは、水酸基を有する重合体を指称し、水酸基を有するアクリル系重合体やフルオロオレフィン系重合体に代表されるビニル系重合体、ポリエステル（アルキド樹脂も含む）、ポリウレタン等が挙げられるが、その中でも、アクリル系重合体が特に好ましい。

#### 【0018】

さらに詳しくは、化合物Aが、水酸基価が10～100KOHmg/g、重量平均分子量が10,000～200,000、且つガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が70℃以上である水酸基含有アクリル系共重合体であることが好ましい。



## 【0019】

かかる水酸基を有するアクリル系重合体を調製するには、公知慣用の方法を利用することが出来るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、水酸基を有するアクリル系単量体を主に、更に必要により、これらと共重合可能な他のアクリル系、ビニル系単量体とを共重合せしめる方法などを利用することが出来る。

## 【0020】

前記した方法に従って、当該アクリル系重合体を調製する際に必要に応じて使用される、水酸基を有するアクリル系単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、

メタクリル酸ヒドロキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 2～8 のヒドロキシアルキルエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸等の不飽和カルボン酸とのモノエステル；

ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアルキルビニルエーテル類、アリルアルコール、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸と  $\alpha$ -オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物、

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールとアクリル酸 2-ヒドロキシエチル又はメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和モノマーとのモノエーテル、アクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルと酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸、脂肪酸のような一塩基酸との付加物、上記の水酸基含有モノマーとラクトン類（例えば  $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等）との付加物等を挙げることができる。

## 【0021】

また、これらと共重合可能な他のアクリル系・ビニル系単量体としては、メタ

クリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 (*n*-、*i*s*o*-もしくは *t*e*r*t*e*r*y*) ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 1~22 のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル:

アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 2~18 のアルコキシアルキルエステル等の (メタ) アクリル酸エステル類が、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-*t*e*r*t-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート等のアミノアルキルアクリレート系単量体;

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-ブチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド系単量体; アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸及びこれらの酸無水物やハーフエステル化物などの不飽和ジカルボン酸もしくはその変性物などのカルボキシル基含有単量体、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような酸無水基含有不飽和化合物とエチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とのモノエステル化物又はジエステル化物;

グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、エチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられる。

#### 【0022】

以上に挙げられたような種々の単量体を用いて、水酸基を有するビニル系重合

体を調製するには、溶液重合法、非水分散重合法又は塊状重合法などのような、公知慣用の種々の重合法を利用し適用することが出来るが、それらのうちでも、特に、有機溶剤中でのラジカル重合法、つまり、溶液ラジカル重合法によるのが最も簡便であるので推奨される。

#### 【0023】

その製造方法としては、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、イソブタノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルアミルケトン等のケトン類、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のエーテル類等の有機溶剤中で、*N,N*-アゾビスジイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過氧化物等のラジカル重合開始剤、*n*-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤等を用いて、前述のモノマー成分を、反応温度約 60～160℃で、約 1～30 時間反応させる。

#### 【0024】

前記した化合物 A の水酸基価は、10～100 KOHmg/g の範囲が好ましい。これは、水酸基価を 10 KOHmg/g 以上とすることにより、架橋ポリマーの架橋密度が充分なものとなり、硬度、耐酸性が良好となる傾向があり、水酸基価を 100 KOHmg/g 以下とすることにより三次元成形性が良好となる傾向にある。この水酸基価の、特に好ましい範囲は 30 KOHmg/g～100 KOHmg/g の範囲である。

#### 【0025】

前記した化合物 A の重量平均分子量（ポリスチレン換算の値）は、10,000～200,000 の範囲が好ましい。これは、重量平均分子量を 10,000 以上とすることにより、架橋型保護層の耐溶剤性が良好となる傾向にあり、重量平均分子量が 200,000 を越えると、レベリング性が低下し、インキ層の光沢が低下する。この重量平均分子量は、より好ましくは 20,000～100,000 の範囲である。また化合物 A の  $f_o x$  の式によって導かれるガラス転移温度（以下、 $T_g$  と略記）は 70℃以上が好ましい。これは、 $T_g$  を 70℃以上とすることによって、三次元成型性が良好である傾向にあるためである。

## 【0026】

本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層を形成するために用いるポリイソシアネート化合物（以下、化合物B）は、1分子中にイソシアネート基を平均2個以上有し、且つ数平均分子量（ポリスチレン換算の値）が10,000以下のものであることが好ましい。より好ましくは5,000以下、特に好ましくは2,000以下である。1分子中にイソシアネート基を平均2個以上有するとは、用いる化合物Bとして、1分子中に3つ以上のイソシアネート基を含有する、いわゆる3価以上のイソシアネート化合物を必須のイソシアネート化合物成分として含むことを意味する。

## 【0027】

これら3価以上のイソシアネート化合物の具体的化合物としては、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトカプロエート、1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン、2,4,6-トリイソシアナトシクロヘプタン、1,2,5-トリイソシアナトシクロオクタンなどの脂肪族トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトナフタレンなどの芳香族トリイソシアネート、ジイソシアネート類を環化三量化せしめて得られる、いわゆるイソシアヌレート環構造を有するポリイソシアネート類が挙げられる。化合物Bとしては、これら3価以上の有機ポリイソシアネート化合物に、2価のイソシアネート化合物類、即ち、ジイソシアネート類を併用することが好ましい。

## 【0028】

これらのジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、水素添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、1,3-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、2-メチル-1,5-ジイソシアナトシクロヘキサン、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジ

フェニルメタンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートキシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-*m*-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類が挙げられる。

#### 【0029】

更に、3価以上のポリイソシアネート化合物は、2価以上のポリイソシアネートの2量体もしくは3量体、これらの2価又は3価以上のポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等とをイソシアネート基過剰の条件で反応させてなる付加物等、遊離のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物の遊離のイソシアネート基をフェノール類、オキシム類、ラクタム類、アルコール類、メルカプタン類などのブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートや、遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られる、ビウレット構造を有するポリイソシアネート類、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート、3-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートもしくは(メタ)アクリロイルイソシアネートの如き、イソシアネート基を有するビニル単量体の単独重合体、又はこれらのイソシアネート基含有ビニル単量体を、これらと共重合可能な(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系もしくはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共重合せしめて得られる、それぞれ、イソシアネート基含有の、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体又はフルオロオレフィン系共重合体などのような、種々のビニル系共重合体類などとも併用することができる。

#### 【0030】

本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層を形成するために用いる、化合物Aと化合物Bとの配合比としては、化合物A中の水酸基1当量当たり、化合物B中のイソシアネート基が0.1～1.0当量の範囲が各種性能のバランスから好ましい。より好ましくは0.1～0.6当量の範囲である。またこの保護層は、厚みが0.1～10 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは、0.5～

5  $\mu$ m である。

### 【0031】

前記した化合物 A と化合物 B を含有する樹脂組成物を反応硬化させる場合に必要に応じて、硬化触媒を添加することが出来る。かかる硬化触媒として特に代表的なものを例示すれば、N-メチルモルフォリン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7 (DBU)、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5 (DBN)、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABCO)、トリ-n-ブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジエチルイミダゾール、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシランの如き各種のアミン化合物類、テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチル (2-ヒドロキシルプロピル) アンモニウム塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、テトラキス (ヒドロキシルメチル) アンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、o-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウム塩の如き、各種の 4 級アンモニウム塩類であって、且つ、代表的な対アニオンとしてのクロライド、プロマイド、カルボキシレート、ハイドロオキサイドなどを有する、いわゆる 4 級アンモニウム塩類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫アセテート、ジオクチル酸鉛、ナフテン酸コバルトの如き、各種の有機金属化合物などがある。更に、保護層は、意匠性を付与するために着色層とすることもできる。

### 【0032】

着色層に用いられる着色剤としては、顔料が好ましく用いられる。用いられる顔料としては特に限定されず、着色顔料、メタリック顔料、干渉色顔料、蛍光顔料、体質顔料、防錆顔料等のそれ自体既知の顔料を使用することができる。着色

顔料としては、例えば、キナクリドンレッド等のキナクリドン系、ピグメントレッド等のアゾ系、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ペリレンレッド等のフタロシアニン系等の有機顔料；酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられ、メタリック顔料としては、例えば、アルミニウム粉、ニッケル粉、銅粉、真鍮粉、クロム粉等が挙げられる。

### 【0033】

本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層には、更に必要に応じて、延伸時の割れを起こりにくくする目的で、最終的に得られる物性に影響しない範囲で、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以降EVAと略す）、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、アイオノマー、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（以降ABSと略す）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリエステル、変性ポリフェニレンエーテル、アルキド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂を配合しても構わない。

### 【0034】

干渉色顔料としては、真珠光沢状のパールマイカ粉、真珠光沢状の着色パールマイカ粉等を挙げられ、蛍光顔料としては、キナクリドン系、アンスラキノ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、モノアゾ系、不溶性アゾ系、ナフトール系、フラバンスロン系、アンスラピリミジン系、キノフタロン系、ピランスロン系、ピラゾロン系、チオインジゴ系、アンスアンスロン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系、インダンスロン系等の有機顔料や、ニッケルジオキシニイエロー、銅アゾメチンイエロー等の金属錯体、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の金属塩、カーボンブラック、アルミニウム、雲母等の無機顔料が挙げることができる。顔料は、直に添加することもできるし、カラーコンパウンドやコンセントレーテッドマスターバッチ、粉末状着色剤、顆粒状着色剤、液状着色剤等のプラスチック用着色剤として添加することもできる。

## 【0035】

(高輝性インキ)

本発明の成型用積層シートの装飾層に用いる高輝性インキは、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散した、金属調で高光沢を有する高輝性インキである。金属薄膜細片のインキ中の不揮発分に対する含有量は3～60質量%の範囲である。通常メタリックインキには金属粉が使用されるが、金属薄膜細片を使用した場合は、該インキを印刷又は塗布した際に金属薄膜細片が被塗物表面に対して平行方向に配向する結果、従来の金属粉では得られない高輝度の鏡面状金属光沢が得られる。

## 【0036】

(金属薄膜細片)

装飾層に使用する高輝性インキに用いられる金属薄膜細片の金属としては、アルミニウム、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等を使用することができる。金属を薄膜にする方法としては、アルミニウムのように融点の低い金属の場合は蒸着、アルミニウム、金、銀、銅など展性を有する場合は箔、融点が高く展性も持たない金属の場合は、スパッタリング等を挙げることができる。これらの中でも、蒸着金属薄膜から得た金属薄膜細片が好ましく用いられる。金属薄膜の厚さは、0.01～0.1 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.02～0.08 $\mu$ mである。インキ中に分散させる金属薄膜細片の面方向の大きさは、5～25 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは10～15 $\mu$ mである。大きさが5 $\mu$ m未満の場合は、塗膜の輝度が不十分となり、25 $\mu$ mを超えると金属薄膜細片が配向しにくくなるので輝度が低下するほか、インキをグラビア方式あるいはスクリーン印刷方式で印刷又は塗布する場合に、版の目詰まりの原因となる。

## 【0037】

以下に金属薄膜細片の作成方法を、特に好ましい蒸着法を例として説明する。金属を蒸着する支持体フィルムには、ポリオレフィンフィルムやポリエステルフィルムなどを使用することができる。まず支持体フィルム上に塗布によって剥離層を設けた後、剥離層上に所定の厚さになるよう金属を蒸着する。蒸着膜面には



、酸化を防ぐためトップコート層を塗布する。剥離層およびトップコート層形成用のコーティング剤は同一のものを使用することができる。

#### 【0038】

剥離層、あるいはトップコート層に使用する樹脂は、特に限定されない。具体的にはたとえば、セルロース誘導体、アクリル樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、EVA樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化EVA樹脂、石油系樹脂等を挙げることができる。また溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等を使用することができる。

#### 【0039】

上記金属蒸着フィルムを、剥離層およびトップコート層を溶解する溶剤中に浸漬して攪拌し、金属蒸着膜を支持体フィルムから剥離した後、さらに攪拌して金属薄膜細片の大きさを約5～25 $\mu$ mとし、濾別、乾燥する。溶剤は、剥離層あるいはトップコート層に使用する樹脂を溶解するものであること以外に、特に限定はない。金属薄膜をスパッタリングで作成した場合も、上記と同様の方法で金属薄膜細片とすることができる。金属箔を用いる場合は、溶剤中でそのまま攪拌機で所定の大きさに粉碎すればよい。

#### 【0040】

金属薄膜細片は、インキ中における分散性を高めるために表面処理するのが好ましい。表面処理剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、エチルセルロース等のセルロース誘導体が挙げられ、公知慣用の方法で金属薄膜細片表面に吸着させる。

#### 【0041】

### (結着樹脂)

結着樹脂は、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に通常使われているものを用いることができる。具体的にはたとえば、塗料用アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニルー酢ビ樹脂、エチレンー酢ビ樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレンーアクリル樹脂などの重合系樹脂、あるいは塗料用ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂等が好ましく用いられる。また、これらの樹脂にカルボン酸基、燐酸基、スルホン酸基、アミノ基、四級アンモニウム塩基などの極性基を化学的に結合させたものを使用、または併用してもよい。

### 【0042】

#### (添加剤)

装飾層に使用する高輝性インキには、必要に応じて、意匠性、展延性を阻害しない限り、インキ中に消泡、沈降防止、顔料分散、流動性改質、ブロッキング防止、帯電防止、酸化防止、光安定性、紫外線吸収、内部架橋等を目的として、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使用されている各種添加剤を使用することができる。このような添加剤としては、着色用顔料、染料、ワックス、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、キレート化剤、ポリイソシアネート等を挙げることができる。

### 【0043】

#### (溶剤)

装飾層に使用する高輝性インキに用いられる溶剤は、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使われている公知慣用の溶剤を使用することができる。具体的にはたとえば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等を挙げることができ

る。

#### 【0044】

##### (高輝性インキの調製方法)

一般にインキの配合原料を安定して分散させるには、ロールミル、ボールミル、ビーズミル、あるいはサンドミル等を使用して練肉することにより、顔料その他添加剤をサブミクロンまで微粒子化する。しかし、本発明の成型用積層シートの装飾層に使用する高輝性インキに、金属光沢を発現させるために配合する金属薄膜細片は5～25 $\mu$ mの大きさが好ましい。上記練肉を行った場合は金属薄膜細片が微粒子化してしまい、金属光沢が極端に低下する。したがって、本発明においては練肉は行わず、単に上記配合原料を混合してインキとすることが望ましい。そのためには、分散性を向上させる目的で、前記したように金属薄膜細片を表面処理しておくことが好ましい。

#### 【0045】

##### (印刷または塗工方法)

本発明の成型用積層シートの装飾層、該装飾層にさらに積層してもよいインキ、および接着剤の印刷又は塗工方式は、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式、グラビアコーター、グラビアリバースコーター、フレキソコーター、プランケットコーター、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、キスタッチコーター、キスタッチリバースコーター及びコンマコーター、コンマリバースコーター、マイクログラビアコーター等の塗工方式を用いることが出来る。

#### 【0046】

##### (支持樹脂層)

支持樹脂層としては、真空成型等の熱による成型工程を行うため、熱可塑性樹脂を主体とするシートが好ましい。また、得られた成型用積層シートを真空成型等したのち、射出成型に用いる場合には、射出成型する樹脂との接着性を有する熱可塑性樹脂基材シートを選択することが好ましい。

#### 【0047】

これらの理由から、支持樹脂層としては、例えば、アクリロニトリル／ブタジ

エン/スチレン (ABS) 樹脂、アクリロニトリル/アクリルゴム/スチレン (AAS) 樹脂、アクリロニトリル/エチレングム/スチレン (AES) 樹脂、ポリエチレン (PE) 系樹脂、ポリプロピレン (PP) 系樹脂、塩ビ系 (PVC) 系樹脂等の汎用樹脂、並びに、オレフィン系エラストマー (TPO)、塩ビ系エラストマー (TPVC)、スチレン系エラストマー (SBC)、ウレタン系エラストマー (TPU)、ポリエステル系エラストマー (TPEE)、ポリアミド系エラストマー (TPAE) 等の熱可塑性エラストマー (TPE) 等を用いることができる。また、これらの素材は単独で用いてもよく、2 種以上の素材を混合 (ブレンド) して用いてもよく、特性の異なる素材を共押出しした積層シートとして用いても良い。

#### 【0048】

##### (積層)

印刷又は塗工された装飾層にさらに前記した各種の樹脂シートから選ばれた支持樹脂層を積層する。この積層の方法は、装飾層と支持樹脂層の界面に接着剤を介する方法でも、介さない方法でも良い。接着剤としては、ドライラミネート接着剤、ウェットラミネート接着剤、ヒートシール接着剤、ホットメルト接着剤等が好ましく用いられる。装飾層に接着性樹脂を用いた場合、特別の接着剤層を用いない熱ラミネートでも良い。

#### 【0049】

##### (粘着剤)

また、接着剤層に代えて、粘着剤層を設けることも出来る。粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、ポリアルキルシリコン系、ウレタン系、ポリエステル系等が好ましく用いられる。

#### 【0050】

##### (表面保護層)

本発明の成型用積層シートでは、成型の際の表面層側に、意匠性、耐摩擦性、耐擦傷性、耐候性、耐汚染性、耐水性、耐薬品性及び耐熱性等の性能を付与するために、透明、半透明若しくは着色クリアのトップコート層を1層以上設けることができる。トップコート剤としては成型用積層シートの展延性を阻害しない限り

、ラッカータイプ、イソシアネート又はエポキシ等による架橋タイプ、UV架橋タイプ又はEB架橋タイプが好ましく用いられる。

#### 【0051】

##### (用途)

本発明の成型用積層シートは各種成型法の表面層として用いることが出来る。例を挙げると、透明又は半透明の熱可塑性フィルムを表面側に配置し、熱成型により三次元形状を有する予備成型体とした後、射出成型金型内にインサートし、射出樹脂と一体化するインサート射出成型法で成型することが出来る。更には、射出成型金型にシート状で挿入し、金型内で射出樹脂と一体化するインモールド射出成型法で成型することも出来る。本発明の成型用積層シートの優れた展延性により、展延度合いの大きい箇所も意匠性、即ち高い光沢を保つことが出来る。

#### 【0052】

##### (展延性)

本発明においては、展延性を耐割れ性の観点から、成型後シートの外観上の割れを判断基準として、次の様に定義する。成型用積層シートを構成する材料の軟化点よりも高い温度で成型加工を行った後、成型用積層シートの厚さを測定し、成型加工前の厚さに対して1/2の厚さを有する部分(200%展延部)に、割れを生じているかどうかを目視判定し、割れを生じているものを(X)、生じていないものを(O)、目視では割れを判定できないが200~500倍の顕微鏡で観察した場合に微小な割れが認められるものを(Δ)とする。本発明の成型用積層シートの展延性は、200%展延時に於いて、シートが、外観上割れを生じない(O)の状態を合格とする。

#### 【0053】

##### (高輝性)

本発明に於いては、延伸されたシートの高輝性の変化を、光沢計:mirror-TRI-gloss (BYK Gardner社製)を用い、透明又は半透明の熱可塑性フィルムの側から、20°/20°の条件で測定した表面光沢値の変化率で定義する。

表面光沢値の変化率 = (非展延部の光沢値 - 200%展延部の光沢値) ÷ (非展

延部の光沢値) × 100 (%) と定義する。

#### 【0054】

##### 【実施例】

以下に、実施例をもって、本発明を具体的に説明するが、これらに何ら制限されるものではない。実施例中の、部および%は、質量部、質量%を表す。

##### (1) アルミニウム薄膜細片

ニトロセルロース (H I G 7) を、酢酸エチル：イソプロピルアルコール＝6：4の混合溶剤に溶解して6%溶液とした。該溶液を、スクリーン線数175線／インチ、セル深度25  $\mu$ mのグラビア版でポリエステルフィルム上に塗布して剥離層を形成した。十分乾燥した後、剥離層上に厚さが0.04  $\mu$ mとなるようにアルミニウムを蒸着し、蒸着膜面に、剥離層に使用したのと同じニトロセルロース溶液を、剥離層の場合と同じ条件で塗布し、トップコート層を形成した。

#### 【0055】

上記蒸着フィルムを、酢酸エチル：イソプロピルアルコール＝6：4の混合溶剤中に浸漬してポリエステルフィルムからアルミニウム蒸着膜を剥離したのち、大きさが約150  $\mu$ mとなるよう攪拌機でアルミニウム蒸着膜を粉碎し、アルミニウム薄膜細片を調製した。

#### 【0056】

##### (2) アルミニウム薄膜細片スラリー

アルミニウム薄膜細片	10部
酢酸エチル	35部
メチルエチルケトン	30部
イソプロピルアルコール	30部

上記を混合し攪拌しながら、下記組成のニトロセルロース溶液5部を加えた。

#### 【0057】

ニトロセルロース (H I G 1 / 4)	25%
------------------------	-----

酢酸エチル：イソプロピルアルコール＝6：4混合溶剤	75%
---------------------------	-----

上記混合物を、温度を35℃以下に保ちながら、ターボミキサーを使用して、アルミニウム薄膜細片の大きさが5～25  $\mu$ mになるまで攪拌し、アルミニウム

薄膜細片スラリー（不揮発分 10%）を調製した。

### 【0058】

#### （3）保護層

重量平均分子量はGPC測定結果のポリスチレン換算値を示す。固形分はアルミ皿に試料 1 g を採り、トルエンにて薄く均一に広げた後風乾し、更に 108℃の熱風乾燥機中で 1 時間乾燥し、乾燥後の重量より算出した。水酸基価は、モノマー仕込み組成より KOH 中和量として算出し、ポリマー T<sub>g</sub> は DSC により、酸価は 0.05 mol・dm<sup>-3</sup> 水酸化カリウム-トルエン溶液滴定法により測定した。

### 【0059】

#### （水酸基含有共重合体の合成例 1）

温度調節器、窒素導入管、滴下装置（2 基）、攪拌装置を備え付けた反応容器に酢酸ブチル 850 部、パーブチル Z（商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート）1 部を仕込み、窒素置換後、110℃まで 1.5 時間かけて昇温した。

### 【0060】

別途、メチルメタクリレート 660 部、*t*-ブチルメタクリレート 150 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 190 部をよく混合した溶液（以下モノマー溶液と表記）と酢酸イソブチル 200 部、パーブチル O（商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート）9 部、パーブチル Z（商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート）2 部をよく混合した溶液（以下、触媒溶液と表記）、それぞれを滴下装置に仕込み、直ちに窒素置換した。

### 【0061】

窒素雰囲気下で反応容器内に前述のモノマー溶液と触媒溶液を反応温度の急激な上昇がないように監視しつつ、5 時間かけて滴下した。滴下終了後、約 15 時間攪拌を続けた結果、固形分含有率 60% の樹脂組成物（O-1）を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は 100,000、固形分の水酸基価は 79 KOH mg/g、T<sub>g</sub> は 95℃であった。

## 【0062】

(水酸基含有共重合体の合成例2)

温度調節器、窒素導入管、滴下装置(2基)、攪拌装置を備え付けた反応容器に酢酸ブチル850部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)1部を仕込み、窒素置換後、110℃まで1.5時間かけて昇温した。

## 【0063】

別途、メチルメタクリレート650部、*n*-ブチルメタクリレート100部、2-エチルヘキシルメタクリレート40部、2-ヒドロキシエチルアクリレート165部、メタクリル酸アリル40部、メタクリル酸5部をよく混合した溶液(以下モノマー溶液と表記)と酢酸イソブチル200部、パーブチルO(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)11部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)2部をよく混合した溶液(以下、触媒溶液と表記)、それぞれを滴下装置に仕込み、直ちに窒素置換した。

## 【0064】

窒素雰囲気下で反応容器内に前述のモノマー溶液と触媒溶液を反応温度の急激な上昇がないように監視しつつ、5時間かけて滴下した。滴下終了後、約15時間攪拌を続けた結果、固形分含有率51%の樹脂組成物(O-2)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は16,800、固形分の水酸基価は72、酸価は1.9、*T<sub>g</sub>*は72℃であった。

## 【0065】

(水酸基含有共重合体の合成例3)

温度調節器、窒素導入管、滴下装置(2基)、攪拌装置を備え付けた反応容器に酢酸イソブチル800部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)1部を仕込み、窒素置換後、110℃まで1時間かけて昇温した。

## 【0066】

別途、メチルメタクリレート600部、*n*-ブチルメタクリレート100部、



プラクセル FM-1 (商品名、ダイセル化学製、ラクトン変性メタクリレート) 295部、メタクリル酸5部をよく混合した溶液 (以下モノマー溶液と表記) と酢酸ブチル185部、パーブチルO (商品名、日本油脂株式会社製、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート) 10部、パーブチルZ (商品名、日本油脂株式会社製、t-ブチルパーオキシベンゾエート) 2部をよく混合した溶液 (以下、触媒溶液と表記)、それぞれを滴下装置に仕込み、直ちに窒素置換した。

#### 【0067】

窒素雰囲気下で反応容器内に前述のモノマー溶液と触媒溶液を反応温度の急激な上昇がないように監視しつつ、4時間かけて滴下した。滴下終了後、約16時間攪拌を続けた結果、固形分含有率52%の樹脂組成物 (O-3) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は115,000、固形分の水酸基価は68 KOHmg/g、酸価は1.8 KOHmg/g、T<sub>g</sub>は55℃であった。

#### 【0068】

(ポリイソシアネート化合物)

「BURNOCK DN-980」 (商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート、数平均分子量800、不揮発分75% (溶剤: 酢酸エチル)、官能基数3、NCO濃度15%) をポリイソシアネート化合物 (N-1) とする。

#### 【0069】

「BURNOCK DN-981」 (商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート、数平均分子量約1000、不揮発分75% (溶剤: 酢酸エチル)、官能基数3、NCO濃度13~14%) をポリイソシアネート化合物 (N-2) とする。

#### 【0070】

上記水酸基含有共重合体 (O-1~3) と、ポリイソシアネート化合物 (N-1~2) を所定の割合で配合、混合し、保護層用溶液を調製した。

#### 【0071】

(4) インキ

## (インキ調製例)

アルミニウム薄膜細片スラリー (不揮発分 10%) 30部

結着樹脂 カルボン酸含有塩ビ-酢ビ樹脂 3部

(UCC社製「ビニライト VMCH」)

ウレタン樹脂

(荒川化学製「ポリウレタン 2593」不揮発分 32%) 8部

酢酸エチル 23部

メチルエチルケトン 26部

イソプロパノール 10部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度 35 質量%であるインキ B-1 を調製した。

## 【0072】

## (5) 接着剤

(接着剤調製例)

主剤として、芳香族ポリエーテルウレタン樹脂 (ディックドライ AS-106A : 大日本インキ化学工業社製) 100部及び硬化剤として、エポキシ (LR-100 : 大日本インキ化学工業社製) 10部からなる 2液型接着剤 D-1 を得た。

## 【0073】

熱可塑性フィルムとして、透明で表面光沢値が 150 (60° / 60°)、厚さ 100  $\mu\text{m}$  のゴム変性 PMMA フィルム (以下、フィルム A)、および、グレー、不透明で厚さ 300  $\mu\text{m}$  の ABS フィルム (以下、フィルム C) を用いた。

## 【0074】

(実施例 1~8、比較例 1)

層構成を、フィルム A / 保護層 / インキ B-1 / 接着剤 D-1 / フィルム C とし、保護層は表 1 に示した割合で配合、混合された溶液をマイクログラビアコーターにて乾燥膜厚 2.0  $\mu\text{m}$  に塗工、インキ B-1 はグラビアコーターにて乾燥膜厚 2.0  $\mu\text{m}$  に塗工、接着剤 D-1 はグラビアコーターにて、塗布量 5.0 g /  $\text{m}^2$  に塗工した。得られた成型用積層シートを 40℃で 3 日間エージングし、その後、真空成型法にて成型加工した。成型加工は、底面が 1 辺 5 cm、開口面が

1辺7cmの正方形であり、側面の稜が2cmの台形状の試験用金型を用いることにより、底面部分が展延せず、側面部分が200%展延するように加工した。

【0075】

尚、成型加工は、シート温度155℃、金型温度60～80℃の条件にて真空成型法で行った。

【0076】

【表1】

	O	T <sub>g</sub> (℃)	N	N/O比	酢エチ
実施例1	O-1 100	95℃	N-1 11.8	0.3	200
実施例2	O-1 100	95℃	N-1 19.7	0.5	200
実施例3	O-1 100	95℃	N-2 21.9	0.5	200
実施例4	O-2 100	72℃	N-1 18.0	0.5	200
実施例5	O-1 100	95℃	N-1 31.5	0.8	200
実施例6	O-1 100	95℃	N-1 39.4	1.0	200
実施例7	O-3 100	55℃	N-1 17.0	0.5	200
実施例8	O-1 100	95℃	N-1 2.0	0.05	200
比較例1	O-1 100	95℃	(なし)	0.0	200

## 【0077】

表1で、略号は以下を示す。O：水酸基含有共重合体、N：ポリイソシアネート、N/O比：ポリイソシアネート化合物と水酸基含有共重合体の官能基のモル比。

## 【0078】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
成型前光沢		290	300	310	330
130% 延伸成型後	光沢	250	270	280	290
	低下率	14%	10%	10%	12%
	割れ	○	○	○	○
150% 延伸成型後	光沢	230	260	270	275
	低下率	21%	13%	13%	17%
	割れ	○	○	○	○
200% 延伸成型後	光沢	220	250	255	260
	低下率	24%	17%	18%	21%
	割れ	○	○	○	○

## 【0079】

【表 3】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
成型前光沢		380	400	350	200	150
130%	光沢	340	365	320	165	110
延伸成型後	低下率	10%	9%	9%	17%	27%
	割れ	○	○	○	○	○
150%	光沢	330	350	310	150	95
延伸成型後	低下率	13%	12%	11%	25%	37%
	割れ	○	△	△	○	○
200%	光沢	320	345	300	140	80
延伸成型後	低下率	15%	14%	14%	30%	47%
	割れ	△	△	△	○	○

## 【0080】

(実施例 9～12)

層構成を、フィルム A／保護層／インキ B-1／接着剤 D-1／フィルム C とし、保護層は実施例 2 に示した割合で配合、混合された溶液をマイクログラビアコーターにて乾燥膜厚を表 2 に示す厚さに塗工、インキ B-1 はグラビアコーターにて、乾燥膜厚  $2.0 \mu\text{m}$  に 1 回塗工、接着剤 D-1 はグラビアコーターにて、塗布量  $5.0 \text{ g/m}^2$  に塗工した。得られた積層シートを  $40^\circ\text{C}$  で 3 日間エージングし、その後、真空成型法にて実施例 1 と同様の成型加工を施した。

## 【0081】

【表 4】

	保護層 膜厚( $\mu\text{m}$ )	成型前 光沢	200%展開率		
			光沢	低下率(%)	割れ
実施例 9	0.5	250	190	24	○
実施例 10	4.0	340	300	12	○
実施例 11	0.05	200	160	20	○
実施例 12	10.0	350	320	9	△

【0082】

## 【発明の効果】

アクリルフィルムは、保護層がないと金属薄膜細片を含むインキの溶剤に表面が侵されて平滑性が失われ易く、その結果、その上に印刷された金属薄膜細片が均一・平坦に配向せず、金属調・鏡面状の意匠性を十分に表現することができない。また、液状の保護層を平滑に塗工することにより、熱可塑性フィルム表面の微少な凹凸を埋め、インキ塗工面の平滑性を向上させる効果もある。この保護効果は、保護層が架橋構造をとることにより、保護層の耐溶剤性が向上してより強固となる。さらに、真空成型等の熱により熱可塑性フィルムが軟化して表面の平滑性が失われ、その上に印刷された高輝性インキの光沢が低下することを防止する作用もある。その一方で、本発明の成型用積層シートに用いる架橋型保護層は、適切な架橋密度を有するために、真空成型等によりシートが延伸されても、保護層自体はもとより成型用積層シートに割れを生じさせない効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成型時に必要な展延性を有し、かつ成型しても光沢の低下が少なく、良好な金属調の意匠性を保つ積層シートを提供する。

【解決手段】 表層側から、少なくとも、透明又は半透明成型用熱可塑性フィルム層、保護層、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する装飾層、および支持基材層の4層がこの順に積層された成型用積層シートであって、該保護層が該装飾層と隣接する架橋型保護層であることを特徴とする成型用積層シート。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 3 6 9 8
受付番号	5 0 3 0 1 2 6 2 4 1 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 7 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 7 月 30 日



特願 2 0 0 3 - 2 0 3 6 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 8 8 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社